

Requested Patent: DE3144457A1

Title: SURFACE TREATMENT OF GLASS CONTAINERS ;

Abstracted Patent: US4420578 ;

Publication Date: 1983-12-13 ;

Inventor(s): HUI DOMINIC K (CA); HAGENS RODGER G (CA) ;

Applicant(s): DIVERSEY CORP (CA) ;

Application Number: US19810302303 19810914 ;

Priority Number(s): US19810302303 19810914; US19800205091 19801110 ;

IPC Classification: C08K5/09 ;

Equivalents:

AU529469, AU7730681, BR8107257, DK495081, ES8206221, FR2493825,  
GB2088249, NL8105089

ABSTRACT:

Returnable glass bottles, particularly beverage bottles, having a natural glass surface, unmodified by a hot end process coating, having a quick curing thin coating of an amino functional polydimethylsiloxane, which does not visually change the appearance of the bottles applied to the exterior surface to increase lubricity and scratch resistance to said bottles. The coating is removable when the bottles are washed with an aqueous caustic solution. A new one-trip coating can then be applied.

19 BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
11 DE 31 44 457 A 1

- 21 Aktenzeichen:  
22 Anmeldetag:  
43 Offenlegungstag:

51 Int. Cl. 3:

C03 C 17/30

B 05 D 7/26  
B 65 D 23/08  
C 09 D 3/82

P 31 44 457.1

9. 11. 81

9. 6. 82

Behördeneigenthum

30 Unionspriorität: 32 33 31

10.11.80 US 205091

14.09.81 US 302303

71 Anmelder:

Diversey Corp., Mississauga, Ontario, CA

74 Vertreter:

Schönwald, K., Dr.-Ing., 5000 Köln; Eishold, K., Dipl.-Ing.  
Dr.-Ing., 6232 Bad-Soden; Fues, J., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;  
von Kreisler, A., Dipl.-Chem.; Keller, J., Dipl.-Chem.;  
Selting, G., Dipl.-Ing.; Werner, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.,  
Pat. Anw., 5000 Köln

72 Erfinder:

Hagens, Rodger Graham, Hamilton, Ontario, CA; Hui,  
Dominic Kau, Oakville, Ontario, CA

54 Verfahren zur Beschichtung von Glaswaren, Beschichtungsmittel dafür und damit beschichtete Glaswaren

Glasflaschen für den Mehrfachgebrauch, insbesondere Getränkeflaschen, mit einer natürlichen Glasoberfläche, die nicht durch ein Verfahren der abschließenden Heißbeschichtung modifiziert wurde, werden mit einem schnell härtenden dünnen Überzug aus einem aminofunktionellen Polydimethylsiloxan versehen, der das Aussehen der Flaschen nicht sichtbar verändert und auf die Außenfläche aufgebracht wird, um die Gleitfähigkeit und Kratzfestigkeit der Flaschen zu erhöhen. Der Überzug läßt sich entfernen, wenn die Flaschen mit einer wäßrigen alkalischen Lauge gewaschen werden. Danach kann ein neuer Einweg-Überzug aufgebracht werden.

(31 44 457)

DE 31 44 457 A 1

DE 31 44 457 A 1

09.11.81 314457

VON KREISLER SCHÖNWALD EISHOLD FUES  
VON KREISLER KELLER SELTING WERNER

Diversey Corporation  
Mississauga, Ontario /Canada

PATENTANWÄLTE

Dr.-Ing. von Kreisler † 1973  
Dr.-Ing. K. Schönwald, Köln  
Dr.-Ing. K. W. Eishold, Bad Soden  
Dr. J. F. Fues, Köln  
Dipl.-Chem. Alek von Kreisler, Köln  
Dipl.-Chem. Carola Keller, Köln  
Dipl.-Ing. G. Selting, Köln  
Dr. H.-K. Werner, Köln

DEICHMANNHAUS AM HAUPTBAHNHOF  
D-5000 KÖLN 1 5. NOV. 1981  
AVK/SI

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Behandlung von Glasflaschen mit einer natürlichen Glasoberfläche, die nicht durch ein Verfahren einer abschließenden Heißbeschichtung modifiziert wurde, zur Erhöhung der Gleitfähigkeit und Kratzfestigkeit dieser Flaschen, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Außenfläche der Flaschen einen schnell härtenden dünnen Überzug aus einem aminofunktionellen Polydimethylsiloxan aufbringt, der das Aussehen der Flaschen nicht sichtbar verändert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Flaschen vor dem Aufbringen des Überzugs mit einer wäßrigen alkalischen Lauge gewaschen werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Überzug sich von den Flaschen durch Waschen der Flaschen mit einer wäßrigen alkalischen Lauge entfernen läßt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das aminofunktionelle Polydimethylsiloxan auf die Flaschen in Form einer Lösung oder Dispersion in einem organischen Lösungsmittel oder einer wäßrigen Emulsion aufgebracht wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Überzug durch Bestreichen, im Tauchverfahren oder durch Besprühen der Flaschen mit der das aminofunktionelle Polydimethylsiloxan enthaltenden Lösung, Dispersion oder Emulsion aufgebracht wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das aminofunktionelle Polydimethylsiloxan bei 25° C eine Flüssigkeit ist.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das aminofunktionelle Polydimethylsiloxan aus (A) einem hydroxyl-endblockierten Polydimethylsiloxan und (B) einer Verbindung der Formel  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  gebildet wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das aminofunktionelle Polydimethylsiloxan aus den bezeichneten Stoffen (A) und (B) und einem Stoff (C) der Formel  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_3$  gebildet wird.

9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Stoffe (A) und (B) in einer Menge von etwa 60-95 Gew.-% (A) und etwa 5-40 Gew.-% (B) vorliegen.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß etwa 1-20 Gew.-% eines Stoffes (C) der Formel  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_3$  in der Zusammensetzung enthalten sind.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das aminofunktionelle Polydimethylsiloxan dadurch hergestellt wird, daß

(A) etwa 60-95 Gew.-% eines hydroxyl-endblockierten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 10 bis 15000 cSt bei 25° C,

(B) ein Silan der Formel  $(\text{RO})_3\text{SiR}_1\text{NHR}_2$  oder  $(\text{RO})_3\text{SiR}_1\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ , worin R eine Alkylgruppe mit 1-4 Kohlenstoff-Atomen,

$R_1$  ein zweiwertiges gesättigtes Kohlenwasserstoff-Radikal mit 2-4 Kohlenstoff-Atomen und  $R_2$  Wasserstoff oder eine Methylgruppe ist, und

(C) 0-20 Gew.-% eines Silans der Formel  $X_3SiZ$ , worin  $X$  eine  $C_1-C_4$  Alkoxy- oder  $C_1-C_4$  Acyloxy-Gruppe und  $Z$  ein nicht hydrolysierbares Radikal ist, miteinander kombiniert.

12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das aminofunktionelle Polydimethylsiloxan auf die Flaschen in Form einer Lösung oder Dispersion in einem niederen Alkohol aufgebracht wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der niedere Alkohol Ethanol ist.

14. Verfahren nach Anspruch 1 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß das aminofunktionelle Polydimethylsiloxan in Form einer flüssigen Dispersion, die ein nicht-ionisches oberflächenaktives Mittel enthält, aufgebracht wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion außerdem ein aus einer quaternären Ammonium-Verbindung bestehendes oberflächenaktives Mittel enthält.

16. Verfahren nach Anspruch 1 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß eine aliphatische Carbonsäure mit der Formel  $R-COOH$ , in der  $R$  eine Alkylgruppe mit 10-22 Kohlenstoff-Atomen ist, oder Mischungen oder Seifen solcher Säuren mit dem aminofunktionellen Polydimethylsiloxan vermischt werden, ehe die Flaschen beschichtet werden.

17. Verfahren nach Anspruch 1 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan mit dem aminofunktionellen Polydimethylsiloxan vermischt wird.

18. Zusammensetzung zur Beschichtung von Glasflaschen für den Mehrfachgebrauch, enthaltend etwa 0,5-50 Gew.-% eines aminofunktionellen Polydimethylsiloxans, etwa 5-49,5 Gew.-% eines organischen Lösungsmittels, etwa 0,1-10 Gew.-% eines nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittels, etwa 0-10 Gew.-% eines quaternären oberflächenaktiven Mittels und etwa 0-50 Gew.-% einer Carbonsäure vom Fettsäure-Typ mit 10-22 Kohlenstoff-Atomen oder einer Mischung solcher Fettsäuren, wobei die betreffende Zusammensetzung mindestens 0,1% des quaternären oberflächenaktiven Mittels oder mindestens 0,1% der Carbonsäure vom Fettsäure-Typ oder von beiden enthält.

19. Zusammensetzung zur Beschichtung von Glasflaschen für den Mehrfachgebrauch, enthaltend etwa 0,5-50 Gew.-% eines aminofunktionellen Polydimethylsiloxans, etwa 0,3-10 Gew.-% eines nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittels, etwa 0-10 Gew.-% eines aus einer quaternären Ammonium-Verbindung bestehenden oberflächenaktiven Mittels, etwa 0-50 Gew.-% einer Seife einer Carbonsäure des Fettsäure-Typs und etwa 5-94,7 Gew.-% Wasser, wobei die betreffende Zusammensetzung mindestens 0,1% des quaternären oberflächenaktiven Mittels oder mindestens 0,1% der Carbonsäure des Fettsäure-Typs oder von beiden enthält.

20. Zusammensetzung nach Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, daß das aminofunktionelle Polydimethylsiloxan aus (A) einem hydroxyl-endblockierten Polydimethylsiloxan und (B) einer Verbindung der Formel  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  gebildet wird.

21. Zusammensetzung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_3$  enthält.

22. Zusammensetzung zur Beschichtung von Glasflaschen für den Mehrfachgebrauch, enthaltend 0,1-99,5 Gew.-% eines aminofunktionellen Polydimethylsiloxans, etwa 0,5-50 Gew.-%

N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan , o-10 Gew.-% eines nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittels, o-10 Gew.-% eines quaternären oberflächenaktiven Mittels und ein organisches Lösungsmittel.

23. Zusammensetzung nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung mindestens 0,3 Gew.-% des nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittels enthält.

24. Glasflasche für den Mehrfachgebrauch mit einem darauf befindlichen dünnen Überzug, der die Flasche vor Scheuerverschleiß und Abrieb schützt, dadurch gekennzeichnet, daß der Überzug mittels einer wäßrigen Alkali-Waschlauge entfernt werden kann und ein Polymerisat eines aminofunktionellen Polydimethylsiloxans enthält.

25. Glasflasche für den Mehrfachgebrauch nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat eines aminofunktionellen Polydimethylsiloxans aus

(A) einem hydroxyl-endblockiertem Polydimethylsiloxan und  
(B) einer Verbindung der Formel  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  gebildet wird.

26. Glasflasche für den Mehrfachgebrauch nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß der Überzug aus den bezeichneten Materialien und  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_3$  gebildet wird.

27. Glasflasche für den Mehrfachgebrauch mit einem darauf befindlichen dünnen Überzug, der die Flasche vor Scheuerverschleiß und Abrieb schützt, dadurch gekennzeichnet, daß der Überzug mit Hilfe eines der Verfahren nach Anspruch 1-17 gebildet wird.

28. Glasflasche für den Mehrfachgebrauch nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß der Überzug aus den bezeichneten Materialien und N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan gebildet wird.

Verfahren zur Beschichtung von Glaswaren,  
Beschichtungsmittel dafür und damit beschichtete  
Glaswaren

Die vorliegende Erfindung betrifft den Schutz von  
5 Glasgegenständen gegen Scheuerverschleiß und Kratzer.  
Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung neue  
Verfahren zur Beschichtung von Glaswaren, insbesondere  
Nahrungsmittel- und Getränkeflaschen, gegen Scheuer-  
verschleiß und Verkratzen mit einem aminofunktionel-  
10 len Polydimethylsiloxan-Überzug und neue, solche Materia-  
lien enthaltende Zusammensetzungen, die zur Verwendung  
in derartigen Verfahren geeignet sind.

Es ist wohlbekannt, daß Glasgegenstände, etwa Glas-  
flaschen, beim Versand, Füllen, Gebrauch etc. viele  
15 Male in die Hand genommen werden und daß bei derartigen  
Hantierungen die Flaschen mit verschiedenen mechanischen  
Vorrichtungen und mit anderen Flaschen in Berührung kom-  
men. Dieser hohe Grad an Berührungen verursacht den  
Bruch ebenso wie Beschädigungen, Kratzer und die Verun-  
20 staltung der äußeren Oberflächen der Flaschen. Diese  
Verunstaltung oder der Scheuerverschleiß sind ästhetisch  
unattraktiv.

Nach dem Stand der Technik, wie er beispielhaft durch  
die CA-PS 703 598 dargestellt wird, ist bekannt, daß,  
25 wenn Glasbehälter bei hoher Temperatur mit einer Metall-  
Verbindung, beispielsweise Zinntetrachlorid oder gewissen  
organischen Titan-Verbindungen, behandelt werden und nach  
dem Kühlen die Behälter weiter mit einem Amin behandelt  
werden, derartige behandelte Glasbehälter Oberflächen be-  
30 sitzen, die einen hohen Grad von Gleitfähigkeit und Ab-  
riebbeständigkeit aufweisen, so daß die Behälter, wenn  
sie miteinander während der Handhabungs- und Füllarbeits-



gänge in Berührung gebracht werden, sanft gegeneinander gleiten und das Glas nicht abgeschleudert oder beschädigt wird. Eine beträchtliche Zahl organischer Verbindungen sind für die Behandlung von Glasbehältern nach einem solchen Abkühlungsprozeß bekannt. Zu derartigen Verbindungen für die Herstellung von Überzügen gehören Polyethylenglycole, Ester von Polyethylenglycolen, Polyethylene, Fettsäuren, Amine wie auch viele andere, die nach dem Stand der Technik bekannt sind, wie z.B. aus der CA-PS 1 041 846 und den US-PSen 2 995 533, 3 352 707, 3 438 801, 3 598 632 und 3 873 352. Die JP-PS 54-32521 offenbart, daß die Verwendung gewisser quaternärer Ammoniumchloride als Überzüge auf Flaschen den Flaschen eine zufriedenstellende Gleitfähigkeit verleiht, wenn diese naß oder trocken sind.

Auch die wirksamsten der organischen Überzüge nach dem bekannten Stand der Technik bieten nur einen begrenzten Schutz gegen wiederholte alkalische oder ätzalkalische Wäschen. Es wurde gefunden, daß nach nur einigen wenigen Wäschen in verdünnter Natriumhydroxid-Lösung bei 75° C der organische Überzug weitgehend entfernt oder verdorben ist. Dies trifft zu für Überzüge, die unmittelbar auf das Glas aufgebracht wurden oder auf den Überzug aus einem anorganischen Metalloxid aufgebracht wurden. Im letzteren Falle wird der Metalloxidüberzug durch das Waschen abgebaut, was zur Folge hat, daß in der Glasoberfläche Schleierbildung auftritt und diese unansehnlich, nicht-gleitfähig und anfällig gegen Schäden durch Abrieb wird. So wäre es sinnlos, die vorerwähnte Behandlung auf Flaschen für den Mehrfachgebrauch anzuwenden, wie etwa solche Flaschen, die für Bier, alkoholfreie Getränke oder Milch verwendet werden, die eine durchschnittliche Gebrauchsdauer von bis zu 60 mal haben können.

Zusätzlich zu diesen Problemen ist es ebenfalls wohlbe-

kannt, daß die Titan- und Zinn-Verbindungen, auf die vorher Bezug genommen wurde und die während des Herstellungsprozesses auf die heißen Glasgefäße aufgebracht werden (die sogenannten "abschließenden Hei-

5 beschichtungen" - "hot end coatings") eine Anzahl von Nachteilen besitzen. Die Titan-Verbindungen sind nur unter Schwierigkeiten gleichförmig aufzubringen, und die Zinnverbindungen, wie wohl leichter aufzubringen, sind in den letzten Jahren zunehmend kostspieliger

10 geworden.

Aus diesem Grunde gibt es bis jetzt keinen geeigneten Weg, Glasflaschen für den Mehrfachgebrauch chemisch zu behandeln, um das Ausmaß des Scheuerverschleißes und sonstigen Verschleißes zu verringern oder die

15 Gleitfähigkeit über die gesamte Lebensdauer der Flasche hinweg zu erhalten. Somit besteht ein Bedürfnis, einen geeigneten Überzug für Glasflaschen für den Mehrfachgebrauch verfügbar zu machen, der leicht aufgetragen werden kann, um den Flaschen Beständigkeit gegen Scheu-

20 verschleiß und Verkratzen zu verleihen und sie außerdem mit angemessener Gleitfähigkeit auszustatten, und der als ein Einweg-Überzug dient, der nach der Rückgabe der Flaschen während des Waschvorgangs mit Alkali leicht entfernbar ist.

25 Die US-PS 4 273 834 offenbart eine vor Scheuerverschleiß schützende Zusammensetzung für Glasgefäße, die spezielle Organopolysiloxane und einen Härtungskatalysator enthält. Nach dem Aufbringen auf Glasgefäße benötigt der Überzug 0,5-5 Stunden zur Härtung. Das ist viel zu lange für

30 eine erfolgreiche Beschichtung auf einem Flaschenreinigungs- und -abfüllband.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein neues Ver-

fahren zum Schutz der Naturglasoberfläche, unmodifiziert durch eine "hot-end process"-Beschichtung, von Nahrungsmittel- und Getränke-Flaschen für den Mehrfachgebrauch gegen Scheuerverschleiß und Zerkratzen, das  
5 dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein flüssiges, ein aminofunktionelles Polydimethylsiloxan enthalten- des Produkt auf die Oberfläche der Glasflaschen auf- bringt, um dadurch einen dünnen flüssigen Film auf diesen abzulagern, der schnell zu einem festen Über-  
10 zug härtbar ist, der farblos, durchsichtig, gleit- fähig, berührungssauber, nicht-klebrig und durch eine Ätzalkali-Wäsche entfernbar ist. Die Flasche behält ihr ursprüngliches normales Aussehen und ist aufgrund der Behandlung in ihrem Erscheinungsbild im wesent-  
15 lichen unverändert.

Aminofunktionelle Polydimethylsiloxane (manchmal hier- in als Siloxane und Polysiloxane bezeichnet), die für den Einsatz in diesem Verfahren geeignet sind, sind im Handel erhältlich. So vertreibt die Dow Corning Corpora-  
20 tion mehrere Produkte, die verwendet werden können, da- runter die als DC 531, DC 536 und DC 478 bezeichneten Produkte. Weiterhin werden aminofunktionelle Polydimethyl- siloxane gemäß dem Stand der Technik offenbart, wie z.B. in den US-PSen 3 460 981, 3 508 933 und 3 836 371.

25 Die aminofunktionellen Polydimethylsiloxane, die in dem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung besonders vor- teilhaft sind, werden dadurch hergestellt, daß man (A) ein hydroxyl-endblockiertes Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von etwa 10 - 15 000 cSt, vorzugsweise  
30 etwa 30 - 1 000 cSt, bei 25° C mit (B) einem Silan der Formel  $(RO)_3SiR_1NHR_2$  oder  $(RO)_3SiR_1NHCH_2CH_2NH_2$ , in der R eine Alkylgruppe mit 1 - 4 Kohlenstoff-Atomen,  $R_1$  ein zweiwertiges gesättigtes Kohlenwasserstoff-Radikal mit 2 - 4 Kohlenstoff-Atomen und  $R_2$  ein Wasserstoff oder eine

Methylgruppe ist, kombiniert. Gegebenenfalls kann  
(C) ein Silan der Formel  $X_3SiZ$ , in der X eine  $C_1-C_4$ -  
Alkoxy-oder  $C_1-C_4$ Acyloxy-Gruppe und Z ein nicht-hydro-  
lysierbares Radikal, etwa eine Kohlenwasserstoff-Gruppe  
5 mit 1 - 10 Kohlenstoff-Atomen, ist, in die beschriebene  
Mischung einbezogen werden. Die beschriebenen Komponenten  
können in allen geeigneten Mengenverhältnissen eingesetzt  
werden, jedoch werden sie vorzugsweise in den nachstehend  
genannten oder ähnlichen Gewichtsanteilen verwendet:

10	<u>Bestandteil</u>	<u>Gewichtsanteile</u>
	A	60 - 95
	B	5 - 40
	C	0 - 20

- Besonders geeignet sind die wie oben angegeben erhaltenen  
15 Zusammensetzungen, in denen der Bestandteil B die Formel  
 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3NHCH_2CH_2NH_2$  besitzt, und wiederum besonders  
bevorzugt diejenigen, in denen der Anteil des Bestandteils  
C 0 ist oder eine minimale Menge von 1% in der aminofunk-  
tionellen Polydimethylsiloxan-Zusammensetzung ausmacht.
- 20 Die US-PS 3 836 371 ist insofern besonders relevant, als  
sie solche Zusammensetzungen offenbart. Weiterhin scheint  
es so, daß DC 536 etwa 75% des Bestandteils (A) mit einer  
Viskosität von etwa 40 cSt, 15% des Bestandteils (B) und  
10% des Bestandteils (C) enthält. In ähnlicher Weise scheint  
25 DC 531 aus etwa 50% aliphatischen Lösungsmitteln und Iso-  
propylalkohol und etwa 50% wirksamen Bestandteilen zu be-  
stehen, von denen 90% auf den Bestandteil (A) mit einer  
Viskosität von 400 cSt und 10% auf den Bestandteil (B) ent-  
fallen.
- 30 Es sei ausdrücklich festgestellt, daß der Begriff "amino-  
funktionelles Polydimethylsiloxan", wie er hierin verwendet  
wird, sich auf die Mischung der Bestandteile A und B und des  
gegebenenfalls zuzusetzenden Bestandteils C und ebenso auf  
die Copolymerisate bezieht, die aus solchen Mischungen

bei Raumtemperatur in Anwesenheit von Luft und in Abwesenheit oder Gegenwart einer Säure gebildet werden.

Die aminofunktionellen Polydimethylpolysiloxane, die  
5 in dem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung verwendbar sind, sind bei 25° C im allgemeinen Flüssigkeiten. Jedoch sind bei dieser Temperatur viele von ihnen zu viskos, um auf eine Flasche aufgebracht werden zu können, da der entstehende Überzug zu dick,  
10 kostspielig und, was am wichtigsten ist, unbeständig ist. Wenn das aminofunktionelle Polydimethylpolysiloxan im reinen Zustand, oder unverdünnt, auf eine natürliche Flaschenoberfläche aufgebracht wird, ist der entstehende Überzug zu dick, bedeutet eine Materialverschwendung  
15 und ist nicht zufriedenstellend. Ein dicker Überzug besitzt eine rasch gehärtete äußere Oberfläche oder Haut und eine ungehärtete Schicht unterhalb derselben. Ein solcher Überzug haftet nicht an der Flasche und wird leicht abgestreift. Dementsprechend ist es vorteilhaft,  
20 daß aminofunktionelle Polydimethylsiloxan in Form einer Zusammensetzung zur Anwendung zu bringen, die das Aufbringen einer sehr dünnen Schicht des Überzugs auf eine Flasche erlaubt.

Es wurde gefunden, entsprechend einem zweiten Aspekt  
25 der vorliegenden Erfindung, daß das aminofunktionelle Polydimethylsiloxan in einer dünnen Schicht auf eine Flaschenoberfläche in einem geeigneten Lösungsmittel oder in Form einer wäßrigen Emulsion aufgebracht werden kann. Der Überzug, im allgemeinen, braucht gewöhnlich  
30 nicht mehr als 250 mg zu wiegen.

Typische vorgeschlagene organische Lösungsmittel,  
die zur Verdünnung <sup>der</sup> aminofunktionellen Dimethylpolysiloxane

verwendet werden können, sind Alkohole (Methanol, Ethanol, Isopropylalkohol etc.), chlorierte Lösungsmittel (Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Methylenchlorid, Perchloroethylen, etc.), Ether (Diethylether, Dioxan, Furan etc.), Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, Petrolether etc.) und viele andere, so daß der Umfang der Anmeldung nicht auf die wenigen hier genannten Lösungsmittel beschränkt ist. Es ist ebenfalls anzumerken, daß naturgemäß auch Mischungen von Lösungsmitteln eingesetzt werden können und daß, falls erwünscht, Wasser zu den Lösungsmitteln zugesetzt werden kann, wenn derartige Mischungen den Gebrauchswert der wirksamen Verbindungen nicht nachteilig beeinflussen. Gegenwärtig wird Ethanol als das Lösungsmittel der Wahl betrachtet, wenn der Überzug auf eine Flasche für den Mehrfachgebrauch zur Verwendung für die verschiedensten Biersorten aufgebracht werden soll, da es, neben Wasser, das am besten verträgliche Lösungsmittel in einer Brauerei ist. Außerdem wird dadurch in eine Brauerei nicht ein Lösungsmittel eingeführt, das das Schäumen des Getränks nachteilig beeinflussen kann. Die Menge des verwendeten Lösungsmittels hängt von der Löslichkeit des Siloxans in diesem ab. Im allgemeinen werden etwa 1 - 50% eines Siloxans des beschriebenen Typs in dem Lösungsmittel aufgelöst oder dispergiert.

Eine Lösung des aminofunktionellen Polydimethylsiloxans in einem Lösungsmittel kann außerdem zweckmäßigerweise noch N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan (Z 6020; Dow Corning) in einer Menge von etwa 0,1 - etwa 150 Gew.-% des Siloxan-Gehalts in der Mischung enthalten.

Die aminofunktionellen Polydimethylpolysiloxane können auf die Flaschen auch in Form wäßriger Emulsionen aufgebracht werden. Jedoch wird, entsprechend einem weiteren

- Aspekt der vorliegenden Erfindung, ein unbedenkliches nicht-ionisches oberflächenaktives Mittel bei der Bildung geeigneter wäßriger Emulsionen eingesetzt, um das Siloxan angemessen in Wasser zu dispergieren,; das Ergebnis dieses Vorgangs ist die Bildung neuer, nicht naheliegender Zusammensetzungen. Das nicht-ionische oberflächenaktive Mittel hilft nicht nur bei der Bildung der Emulsion, sondern es erleichtert auch das Aufbringen eines dünnen einheitlichen Überzugs durch Erniedrigung der Oberflächenspannung. Unter den nicht-ionischen oberflächenaktiven Mitteln, die eingesetzt werden können, sind (1) Kondensationsprodukte aus 1 mol Phenol mit etwa 5 - 30 mol Ethylenoxid, (2) Kondensationsprodukte aus 1 mol eines Alkylphenols mit bis zu etwa 15 Kohlenstoff-Atomen in der Alkylgruppe mit etwa 5 - 30 mol Ethylenoxid, (3) Kondensationsprodukte aus 1 mol eines Alkylamins mit etwa 10 - 20 Kohlenstoff-Atomen in der Alkylgruppe mit etwa 5 - 50 mol Ethylenoxid, (4) Kondensationsprodukte aus 1 mol eines aliphatischen Alkohols mit etwa 10 - 20 Kohlenstoff-Atomen in der Alkylgruppe mit etwa 5 - 50 mol Ethylenoxid, (5) Kondensationsprodukte aus 1 mol eines Polypropylenglycols, das etwa 10 - 15 Propylenoxideinheiten enthält, mit etwa 4 - 150 mol Ethylenoxid, und (6) Mischungen aus den vorstehenden.
- Zur Bildung der neuartigen Emulsion können etwa 0,1 - 10 Gew.-% eines nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittels, bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion, verwendet werden, welche letztere etwa 1 - 20 Gew.-% des Siloxans enthalten kann. Standardarbeitsweisen können zur Herstellung der Emulsionen verwendet werden.

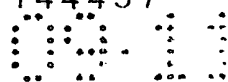
Unabhängig davon, ob das Siloxan auf eine Flasche in Form einer Lösung in einem Lösungsmittel, einer Dispersion oder einer wäßrigen Emulsion aufgebracht wird, ist es zweckmäßig, ein quaternäres oberflächenaktives Mittel darin einzubeziehen. Der Grund hierfür ist, daß

ein solches oberflächenaktives Mittel die Geschwindigkeit des Haftens erhöht, wodurch eine gleitfähige Oberfläche innerhalb von Sekunden nach der Auftragung erzeugt wird.

- 5 Unter den quaternären oberflächenaktiven Mitteln, die wie beschrieben verwendet werden können, sind die quaternären Alkyl- und Aralkyl-Ammoniumsalze. Bevorzugte Verbindungen dieses Typs enthalten eine oder zwei langkettige Alkyl-Gruppen, etwa solche mit 3 - 16 Kohlenstoff-  
10 Atomen, und zwei oder drei Alkyl-Gruppen mit 1 - 6 Kohlenstoff-Atomen. Einige solcher speziellen oberflächenaktiven Mittel, die verwendet werden können, sind Dicocodimethylammoniumchlorid (Arquad 2C-75) und Trimethylhexadecylammoniumchlorid (Arquad 16-50).
- 15 Die Menge des in den Zusammensetzungen verwendeten quaternären oberflächenaktiven Mittels ist nicht in einem Bereich kritisch. Jedoch kann die erhaltene gesamte Lösung, Dispersion oder Emulsion etwa 0,1 - 10 Gew.-% des quaternären oberflächenaktiven Mittels enthalten.
- 20 Gelegentlich hat es sich auch als vorteilhaft erwiesen, eine geeignete Fettsäure den Lösungen oder Dispersionen des Siloxans in einem Lösungsmittel einzubeziehen oder ein geeignetes Salz oder eine Seife einer Fettsäure in wäßrige Emulsionen der Siloxane einzuarbeiten. Die er-  
25 haltenen neuen Zusammensetzungen führen, wenn sie auf Flaschen aufgetragen werden, zu in hohem Maße geeigneten Überzügen auf diesen Flaschen mit guter Beständigkeit gegen Scheuerverschleiß.

- Unter den Fettsäuren, die in Lösungen oder Dispersionen  
30 der Siloxane in einem organischen Lösungsmittel eingearbeitet werden können, sind aliphaatische Carbonsäuren der Formel  $R-COOH$ , in der R ein Alkyl-Radikal von 10 - 22 Kohlenstoff-Atomen ist, das geradkettig oder verzweigt, ge-





sättigt oder ungesättigt sein kann. Diese langket-  
tigen Carbonsäuren können in reiner Form oder als  
Mischungen verwendet werden. Einige geeignete Mischun-  
gen von Carbonsäuren des Fettsäure-Typs, die einge-  
5 setzt werden können, sind von Emery Industries unter  
den Handelsbezeichnungen Emery 213, 622, 633 und 882  
im Handel erhältlich.

Die Menge der eingesetzten Fettsäure kann beträcht-  
lich variiert werden. Im allgemeinen wird sie je-  
10 doch in einer Menge von etwa 0 - 100 Gew.-%, und  
üblicherweise im Bereich von 5 - 100 Gew.-%, bezogen  
auf das eingesetzte Siloxan, verwendet. Die Zusammen-  
setzungen enthalten im allgemeinen 0 - 50 % und  
mindestens 0,1% der Fettsäure oder einer ihrer Sei-  
15 fen.

Wenn das Siloxan in Form einer Emulsion auf Flaschen  
aufgebracht werden soll, wird die Fettsäure zweck-  
mäßigerweise in eine Seife, wie etwa ein Triethanolamin-  
Salz umgewandelt, um das Emulgieren des Fettsäure-  
20 Bestandteils zu erleichtern. Jede geeignete Base kann  
zur Herstellung des Salzes oder der Seife verwendet  
werden.

Die Zusammensetzung der Produkte, die wie oben beschrie-  
ben hergestellt werden, läßt sich wie in den folgenden  
25 Tabellen dargestellt zusammenfassen, von denen die Ta-  
belle A Produkte auf Lösungsmittel-Basis, die Tabelle B  
Emulsionen auf wäßriger Basis und die Tabelle C Produkte  
unter Verwendung von N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltri-  
methoxysilan (Z-6020; Dow Corning) zusammen mit dem Siloxan  
30 betrifft.

Tabelle A

	<u>Bestandteil</u>	<u>Gew.-%</u>
	Siloxan	0,1 - 50
	Organisches Lösungsmittel	5 - 49,9
5	Nicht-ionisches oberflächen- aktives Mittel	0 - 10
	Quaternäres oberflächenaktives Mittel	0 - 10
	Carbonsäure vom Fettsäure-Typ	0 - 50

10

Tabelle B

	<u>Bestandteil</u>	<u>Gew.-%</u>
	Siloxan	0,1 - 99,9
	Nicht-ionisches oberflächen- aktives Mittel	0,1 - 5
15	Quaternäres oberflächenaktives Mittel	0 - 10
	Seife einer Carbonsäure vom Fettsäure-Typ	0 - 50
	Wasser	5 - 94,7

20

Tabelle C

	<u>Bestandteil</u>	<u>Gew.-%</u>
	Siloxan	0,1 - 99,5
	Z-6020	0,1 - 50
25	Nicht-ionisches oberflächen- aktives Mittel	0 - 10
	Quaternäres oberflächenaktives Mittel	0 - 10
	Organisches Lösungsmittel	0,5 - 99,8

Die in den Tabellen A, B und C zusammengefaßten Produkte  
30 umfassen sowohl gebrauchsfertige Lösungen, wie auch Kon-  
zentrate, die zu gebrauchsfertigen Lösungen verdünnt

werden können. Gebrauchsfertige Lösungen oder Dispersionen für das Aufbringen auf Flaschen enthalten im allgemeinen etwa 0,01 - 10 Gew.-% des Siloxans. Es ist jedoch im allgemeinen zweckmäßig, daß ein Minimum von 2 Gew.-% des Siloxans in der gebrauchsfertigen Lösung oder Dispersion vorliegt. Was Tabelle C anbetrifft, pflegt die Menge des Z-6020 im allgemeinen nicht 150 % des anwesenden Siloxans zu überschreiten.

Jedes der hinsichtlich der weiten Bereiche in den Tabellen A, B und C zusammengefaßten Produkte enthält zweckmäßigerweise mindestens 0,3 Gew.-% eines nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittels. Weiterhin ist es im allgemeinen zweckmäßig, wenn auch nicht notwendig, einen Mindestanteil von 0,3 Gew.-% eines quaternären oberflächenaktiven Mittels einzubeziehen. In Bezug auf die Fettsäure und/oder eine ihrer Seifen beträgt die zugefügte Mindestmenge, wenn überhaupt ein Zusatz erfolgt, im allgemeinen 0,5 Gew.-%.

Die Produkte, wie vorstehend beschrieben, werden auf Flaschen für den Mehrfachgebrauch jedes Mal dann aufgebracht, wenn diese über ein Abfüllband laufen, jedoch nachdem die Flaschen mit alkalischer Lauge gewaschen worden sind. Die alkalische Lauge entfernt jeglichen vorhergehenden Überzug des hierin beschriebenen Typs von der Flasche und reinigt diese. Der Überzug kann dann aufgebracht werden, bevor oder nachdem die Flasche gefüllt wird.

Gemäß der Lehre der vorliegenden Erfindung werden Flaschen für den Mehrfachgebrauch jedes Mal beschichtet, wenn sie das Abfüllband durchlaufen. Dieses wird dadurch bewirkt, daß die Flaschen in eine verdünnte Lösung oder Dispersion des Produkts wie im vorstehenden beschrieben eingetaucht oder mit einer solchen Lösung oder Dispersion besprüht

oder bestrichen werden. Der Überzug härtet rasch, nachdem er auf die Flaschen aufgebracht worden ist. Der Überzug wird in erster Linie auf diejenigen Teile der Flaschen aufgetragen, die ähnliche Teile benachbarter Flaschen  
5 berühren, wenn sie sich auf einem Transportband bewegen. Der Überzug wirkt auf den Flaschen in der Weise, daß er Kratzer und Scheuerverschleiß verhindert und die Reibung zwischen den Flaschen während der Verarbeitung vermindert. Er verbleibt auf den Flaschen, bis diese in die  
10 Abfüllhalle zurückkehren. Die Beschaffenheit des Überzugs ist derart, daß er sich in dem alkalischen Flaschenreinigungsmittel, das zur Reinigung der Flaschen verwendet wird, vollständig auflöst, und dementsprechend verlassen saubere Flaschen die Flaschenreinigungsanlage, um wieder  
15 beschichtet zu werden. Die Beschichtung kann auf den gesamten Strom, d.h. alle Flaschen, die die Verarbeitungsanlage durchlaufen, aufgebracht werden, sowohl auf zurückgelieferte Flaschen mit Scheuerspuren als auch auf neue Flaschen. Obwohl der aufgetragene Überzug, der durchsichtig ist, nicht die bereits vorhandenen Scheuerspuren verbirgt, verringert die Beschichtung jedoch eine weitere Wertminderung der Flasche aufgrund weiteren Scheuerverschleißes.

Einige der vielen Vorteile dieses Verfahrens zur Verbesserung der Haltbarkeit der Flaschen sind:  
25

1. Es ist wohlbekannt, daß, wenn eine permanente Flaschenbeschichtung erfolgreich sein soll, sie dauerhaft genug sein muß, damit sie länger hält als die durchschnittliche Zahl von Wegen, die eine Flasche während ihrer Lebensdauer  
30 zurücklegen kann.

So sollte im Falle einer Bierflasche für den Mehrfachgebrauch die permanente Beschichtung in der Lage sein, wenigstens etwa 60 solcher Wege zu überstehen. Es ist ebenfalls wohlbekannt, daß viele Flaschen nach sehr viel

weniger als 60 solcher Wege zerbrechen; auf diese Weise wird ein großer Teil der Kosten einer permanenten Beschichtung zum Schutz von Flaschen ausgegeben, die bereits nach sehr wenigen Wegen verloren gehen.

- 5 Ein Vorteil einer Einweg-Beschichtung wie gemäß der vorliegenden Lehre beschrieben, besteht darin, daß nur diejenigen Flaschen beschichtet werden, die bearbeitet und gefüllt werden. Die Gesamtkosten der Behandlung der Flasche während ihrer Lebensdauer werden  
10 aus diesem Grunde erheblich gesenkt.
2. Obwohl im Laufe der Jahre viele Beschichtungen und Beschichtungsverfahren beschrieben worden sind, ist keines von ihnen so einfach oder leicht praktisch durchzuführen wie das hier beschriebene. Viele der Beschichtungen nach dem Stand der Technik erfordern eine Behandlung in der heißen Endstufe (hot end treatment) des Glases mit einer Titan- oder Zinn-Verbindung, während andere wieder einen besonderen chemischen Primer und/oder Wärmehärtung oder Härtung durch Bestrahlung notwendig machen.  
15
- 20 Die hierin beschriebenen Beschichtungen können unmittelbar auf das Glas ohne vorherige Behandlung des Glases aufgebracht werden, vorausgesetzt, daß die Glasoberfläche sauber ist, und sie können leicht auf Flaschen aufgebracht werden, die feucht sein können und nicht absolut trocken  
25 sein müssen. Einer der wesentlichen Vorteile der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß das Aufbringen und Härten des Überzugs in einer üblichen Flaschenabfüllhalle durchgeführt werden können.
3. Es ist wohlbekannt, daß viele der Schritte beim Füllen  
30 von Getränkeflaschen das Besprühen oder Fluten der Flaschen mit Wasser betreffen. Dieses findet auf dem Flaschenband, in der Pasteurisiert-Anlage etc. statt. Es ist ein Vorteil dieses Verfahrens, daß alle der hierin beschriebenen Überzüge gegen das Fluten der Flaschen mit Wasser beständig sind.

Dies gilt trotz der Tatsache, daß die Überzüge leicht entfernt werden, wenn die Flasche in eine alkalische Reinigungslösung eingetaucht wird.

4. Es gibt eine große Vielfalt von Methoden, mittels  
5 derer die vorliegenden Beschichtungen auf die Flaschen  
aufgebracht werden. Die Flaschen können in die Lösungen  
eingetaucht werden, oder die Lösungen können auf sie  
aufgesprüht oder aufgestrichen werden. Aus diesem Grunde  
ist eine große Flexibilität hinsichtlich der Konstruktion  
10 irgendeiner Auftragevorrichtung gegeben, die zur Beschich-  
tung der Flaschen auf dem Produktionsband benutzt wird.

5. Die Überzüge sind durchsichtig und nicht leicht als  
solche erkennbar, abgesehen von den Verbesserungen der  
Eigenschaften, die oben erwähnt wurden. Somit stören die  
15 Überzüge nicht die ästhetische Gestaltung oder Erschei-  
nungsform der Flaschen.

6. Es ist festzustellen, daß in einem Verfahren wie dem  
hierin beschriebenen, bei dem Flaschen auf einem Pro-  
duktionsband beschichtet werden, eine Dispersion des  
20 Beschichtungsmaterials in Wasser gegenüber einer Dis-  
persion des Materials in organischen Lösungsmitteln be-  
vorzugt wird. Organische Lösungsmittel sind oft toxisch  
oder brennbar, und besondere Arbeitsgänge sind erforder-  
lich, um ihre Dämpfe zu beseitigen. Wiewohl einige der  
25 hierin beschriebenen Beschichtungen in organischen Lö-  
sungsmitteln gelöst werden, können andere in Wasser ge-  
löst oder dispergiert werden, bevor sie auf die Flaschen  
aufgebracht werden, und erfüllen trotzdem in wirksamer  
Weise ihren Zweck.

7. Unter einem anderen wichtigen Aspekt des vorliegenden  
Erfindungsgedankens wurde weiterhin gefunden, daß einige  
der Bestandteile in Kombination besser wirken als jeder  
einzelne für sich allein.

8. Die Überzüge ergeben einen niedrigen Reibungskoeffizienten, der den Produktionsprozeß des Abfüllens auf Flaschen erleichtert.

#### Experimentelles

5    Nachstehend werden zwei Prüfungsverfahren umrissen, die die Grundlage für die Daten der Test-Ergebnisse bilden:

(a) Ein Instrument, das Fließband-Simulator genannt wird und bei der American Glass Research Co. (AGR) erhältlich ist, wurde benutzt, um den erwarteten Scheuerverschleiß  
10    und sonstigen Verschleiß der Flaschen auf dem Produktionsband zu messen.

(b) Die Prüfung mit dem geneigten Tisch wurde zur Messung des Neigungswinkels, und damit des Reibungskoeffizienten, zwischen jeweils 3 Flaschen vor und nach der Beschichtung  
15    verwendet.

#### Der AGR-Fließband-Simulator

Beim Betrieb dieser Einrichtung läßt man die Flaschen durch Drehung auf einem Drehtisch während verschiedener Zeitspannen aneinander reiben und dadurch Reibungsver-  
20    schleiß erzeugen. Eine Feder in dem Instrument ermöglicht, daß die Flaschen unter steuerbaren Drücken aneinander stoßen. Dieses liefert eine sinnvolle Simulation des Reibungsverschleißes und der Berührung, die die Flaschen während der verschiedenen Stufen auf einem Abfüllband er-  
25    leiden. Die Brauchbarkeit der Überzüge wurde auf die folgende Weise bestimmt:

(1) Saubere neue Flaschen wurden in den Fließband-Simulator gegeben, und der Fließband-Simulator wurde für verschiedene Zeispannen bis hinauf zu 30 min in Betrieb genommen.

(2) Nach verschiedenen Zeitspannen (1, 3, 5 min etc.) wurden einige der Flaschen aus dem Simulator entnommen, getrocknet und untersucht.

(3) Nachdem die letzten Flaschen entnommen worden waren, wurden alle geprüft und für weitere Vergleichszwecke aufbewahrt. Das Aussehen der Flaschen, dem Auge klar erkennbar, zeigte Anzeichen von Scheuerverschleiß und sonstigem Verschleiß, je länger die Flaschen der Fließband-Simulation unterworfen wurden.

10 (4) Flaschen, die gemäß der vorliegenden Erfindung beschichtet worden waren, wurden dann auf den Fließband-Simulator gegeben und der gleichen Behandlung unterworfen.

(5) In ähnlicher Weise wie vorher wurden die beschichteten Flaschen dem Fließband-Simulator entnommen, getrocknet  
15 und auf Kratzer, Abrieb usw. geprüft.

(6) Ein direkter Vergleich zwischen beschichteten und unbeschichteten Flaschen wurde in der nachfolgend beschriebenen Weise durchgeführt:

Es ist möglich, ganz willkürlich, ein bestimmtes sichtbares  
20 Erscheinungsbild unbeschichteter Flaschen als unzufriedenstellend zu bezeichnen. So kann gefunden werden, daß unbeschichtete Flaschen auf dem Fließband-Simulator ein unzufriedenstellendes Erscheinungsbild nach, beispielsweise, 5 min erreichen. Eine auf dem Simulator geprüfte  
25 beschichtete Flasche benötigt gleichbleibend einen längeren Zeitraum, um denselben Grad von Scheuerverschleiß zu erreichen, der als unansehnlich betrachtet wird. Das Verhältnis der Zeitspanne, die für eine beschichtete Flasche benötigt wird, zu derjenigen, die für eine unbeschichtete Flasche be-  
30 nötigt wird, um den gleichen Grad des Scheuerverschleißes zu erreichen, kann der Schutzfaktor (P.F.) genannt werden. Wenn somit eine unbeschichtete Flasche nach 5 min als unansehnlich betrachtet wird, während eine beschichtete Flasche



10 min auf dem Fließband-Simulator benötigt, um dasselbe Aussehen anzunehmen, dann ist der Schutzfaktor  $10:5 = 2,0$ . In den folgenden Beispielen wurden sämtliche Tests unter Naßbedingungen durchgeführt, und sämtliche Daten werden  
5 in Form des P.F. angegeben.

Der Fließband-Simulator kann wie beschrieben mit trockenen Flaschen betrieben werden, oder er kann betrieben werden, während fließendes Wasser über die Flaschen strömt. Ein Naßversuch des letzteren Typs ist geeignet, solche Be-  
10 schichtungen, die wasserbeständig sind, von denen, die nicht wasserbeständig sind, zu unterscheiden.

#### Der geneigte Tisch

Der geneigte Tisch ist ein Instrument, das zur Messung der Reibung zwischen Flaschen der Fachwelt wohlbekannt ist.  
15 Eine Pyramide aus 3 Flaschen wird entlang der Längsachse der Flaschen geneigt, bis der Punkt erreicht wird, an dem die obere Flasche frei über die anderen beiden gleitet. Der Winkel der Flaschen zu der Horizontalen, bei dem dieses stattfindet, wird der Neigungswinkel genannt, und der  
20 Tangenz dieses Winkels ist der Reibungskoeffizient zwischen den Flaschen.

Das Aufbringen der oben beschriebenen siloxan-haltigen Produkte auf Glasflaschen gemäß der vorliegenden Erfindung kann mittels einer oder mehrerer der folgenden  
25 Methoden durchgeführt werden, nach dem die Flaschen der Einwirkung einer Waschlösung eines alkalihaltigen Detergens ausgesetzt wurden. Die Flaschen können entweder vollständig trocken oder unvollständig trocken, d.h. feucht, sein.

30 (1) Die Flasche kann entweder in eine wäßrige Lösung oder

Dispersion der Materialien oder eine Lösung oder Dispersion der Materialien in einem organischen Lösungsmittel eingetaucht werden.

(2) Die Flasche kann mit einer wäßrigen Lösung oder  
5 Dispersion oder einer Lösung oder Dispersion in einem organischen Lösungsmittel irgendeines der Materialien besprüht werden.

(3) Die Flasche kann mit einem Schwamm, Tuch oder Filz bestrichen werden, die mit einer wäßrigen Lösung oder  
10 einer Lösung in einem organischen Lösungsmittel irgendeines der Materialien gesättigt sind.

(4) Die Flasche kann in eine Emulsion irgendeines der Materialien in Wasser eingetaucht werden, mit einer solchen Emulsion besprüht werden oder mit einem Tuch, Filz  
15 oder Schwamm bestrichen werden, die mit einer solchen Emulsion gesättigt sind. Solche Emulsionen können durch Vermischen der Materialien in nicht-ionischen oberflächenaktiven Mitteln oder anderen emulgierenden Mitteln, die mit den Chemikalien verträglich sind, und anschließendes  
20 Dispergieren dieser Mischung in Wasser hergestellt werden. Methoden zur Herstellung von Emulsionen stickstoffhaltiger Verbindungen sind in der Technik wohlbekannt, und Einzelangaben über derartige Verfahren werden nicht für erforderlich erachtet.

25 Die folgenden Beispiele, die jedoch keinen einschränkenden Charakter haben, dienen der Erläuterung der Erfindung.

Beispiel 1

Für jeden Versuch wurden fünf neue Bierflaschen kanadischer  
Machart 15 min unter fließendem heißen Wasser gründlich ge-  
waschen und dann getrocknet. Lösungen der untersuchten Ver-  
5 bindungen in Isopropanol mit den in der nachstehenden Ta-  
belle angegebenen Konzentrationen wurden hergestellt.

Gruppen von fünf Flaschen wurden in jede Lösung getaucht  
und zwischen 5 und 15 s in der Lösung belassen, ehe sie  
wieder herausgezogen wurden. Die Flaschen wurden dann ab-  
10 tropfen und 3 min an der Luft trocknen gelassen, bevor sie  
zur Prüfung in den vorher beschriebenen Fließband-Simulator  
gegeben wurden. Der Fließband-Simulator wurde dann 2, 5, 10  
und 20 min in Betrieb genommen. Nach jedem Intervall wurden  
die Flaschen entnommen und visuell mit dem Satz der Kontroll-  
15 flaschen verglichen, die vorher unbeschichtet auf dem Fließ-  
band-Simulator geprüft worden waren. Wie vorher beschrieben  
wird der Schutzfaktor (P.F.) in der Weise berechnet, daß  
die Zeitdauer bis zum Unansehnlichwerden einer beschichte-  
ten Flasche durch die Zeit bis zum Unansehnlichwerden einer  
20 unbeschichteten Flasche dividiert wird. In diesen Versuchen  
wurde gefunden, daß die Kontrollflaschen nach 7 min auf dem  
Fließband-Simulator Scheuerverschleißerscheinungen aufwie-  
sen, die nicht mehr annehmbar waren.

Die unten angegebenen Ergebnisse wurden sämtlich unter Naß-  
25 bedingungen erhalten, bei denen sowohl die beschichteten  
als auch die unbeschichteten Flaschen fließendem Wasser aus-  
gesetzt waren, während sie sich in dem Fließband-Simulator  
befanden.

Der Neigungswinkel der beschichteten Flaschen wurde vor der  
30 Prüfung auf dem Fließband-Simulator gemessen. Die nach-  
stehende Tabelle gibt den P.F. und die Reibung zwischen den  
Flaschen (angegeben als Neigungswinkel und als Reibungs-

koeffizient  $\mu$ ), die für einige repräsentative Lösungen erhalten wurden:

	Verbindung	Lösungs- mittel	Konzen- tration (%)	P.F.	Neigungs- winkel	$\mu$
5						
10	Amino- funktionelles Polydimethyl- siloxan- Copolymerisat (DC-536)	Iso- propanol	2,0	12,0	3,4°	0,06
15	Amino- funktionelles Polydimethyl- siloxan- Copolymerisat (DC-531)	Iso- propanol	2,0	12,0	1,2°	0,02

### Beispiel 2.

#### Lösungen in organischen Lösungsmitteln; Aufbringen mittels Bestreichen

In diesem Versuch erfolgte das Aufbringen mittels anderer Verfahren als durch Eintauchen. Zur Auswertung der Ergebnisse wurde die gleiche Verfahrensweise angewandt. Die Ergebnisse zeigen, daß Flaschenüberzüge mit guter Schutzwirkung durch Aufsprühen oder Aufstreichen der Lösungen auf die Flaschen hergestellt werden können. Die bei diesem Versuch verwendete Formulierung ist eine Mischung aus einem amino-funktionellen Polydimethylsiloxan-Copolymerisat (DC-536) und Ölsäure, die in Isopropanol zu einer Mischung mit einem Wirkstoffgehalt von 2 % (d.h. sie enthielt im einzelnen 1,4 Gewichts-% des Polysiloxans und 0,6 Gewichts-% Ölsäure in Isopropylalkohol) aufgelöst wurden.

	<u>Verfahrensweise des Aufbringens</u>	<u>P.F.</u>
	Flasche einmal mit einem Papierhandtuch bestrichen, das mit der Lösung gesättigt war	4,4
5	Flasche einmal mit einem Schwamm bestrichen, der mit der Lösung gesättigt war	6,7
	Flasche einmal mit einer Filzrolle bestrichen, die mit der Lösung gesättigt war	6,7
	Flasche unter Verwendung eines Hand-Sprühergeräts mit der Lösung besprüht	6,4

10

Beispiel 3Emulsionen

Bei diesen Versuchen wurden die Emulsionen aus den zu untersuchenden Verbindungen in üblicher Weise hergestellt. Die stickstoffhaltige Verbindung wurde zunächst mit einem Emulgator gemischt, und unter kräftigem Rühren wurde langsam destilliertes Wasser zu der Mischung hinzugefügt. Der Emulgator wurde so gewählt, daß eine einheitliche stabile Emulsion erhalten wurde. Fünf Flaschen wurden wie vorher durch Eintauchen in jede zu untersuchende Emulsion beschichtet und wie oben beschrieben den Prüfungen unterworfen.

(a) Emulsion A

Diese Emulsion wurde wie beschrieben unter Einsatz der nachstehenden Komponenten hergestellt. Die gesamte Wirkstoffkonzentration der untersuchten Zusammensetzung betrug 5 %.

	Mischung aus langkettigen (C <sub>10</sub> bis C <sub>22</sub> ) Carbonsäuren (Emery 213)	2,40 %
	Aminofunktionelles Polydimethylsiloxan-Copolymerisat (DC-536)	1,60 %
5	Monoethanolamin	1,00 %
	Destilliertes Wasser	95,00 %
		<hr/> 100,00 % <hr/>

Der Überzug wurde wie vorstehend beschrieben geprüft, nachdem die Flaschen in die Emulsion eingetaucht worden waren.

10	P.F.:	3,1
	Neigungswinkel:	1,7°
	μ:	0,03

(b) Emulsion B

Die Zusammensetzung und die Test-Ergebnisse dieser wie vorstehend beschrieben geprüften Emulsion waren:

	Mischung aus langkettigen (C <sub>10</sub> bis C <sub>22</sub> ) Carbonsäuren (Emery 213)	2,1 %
	Aminofunktionelles Polydimethylsiloxan-Copolymerisat (DC-536)	1,4 %
20	Triethanolamin	1,5 %
	Destilliertes Wasser	95,0 %
		<hr/> 100,0 % <hr/>
	P.F.:	3,1
	Neigungswinkel:	1,7°
25	μ:	0,03

(c) Emulsion C

Die Zusammensetzung und die Test-Ergebnisse dieser Emulsion sind die folgenden:

5	Mischung aus langkettigen (C <sub>10</sub> bis C <sub>22</sub> ) Carbonsäuren (Emery 213)	2,45 %
	Aminofunktionelles Polydimethylsiloxan-Copolymerisat (DC-536)	1,60 %
	Diethanolamin	0,95 %
	Destilliertes Wasser	95,00 %
10		<u>100,00 %</u>
	P.F.:	2,7
	Neigungswinkel:	1,7°
	μ:	0,03

(d) Emulsion D

15 Diese Emulsion wurde wie oben beschrieben unter Einsatz der folgenden Komponenten hergestellt.

	Mischung aus langkettigen (C <sub>10</sub> bis C <sub>22</sub> ) Carbonsäuren (Emery 622)	2,0 %
20	Aminofunktionelles Polydimethylsiloxan-Copolymerisat (DC-536)	2,0 %
	Triethanolamin	1,0 %
	Destilliertes Wasser	95,0 %
		<u>100,0 %</u>

Die Flaschen wurden in die Emulsion eingetaucht, und die Überzüge wurden, wie oben dargestellt, zur Bestimmung des Schutzfaktors (P.F.), des Neigungswinkels und des Reibungskoeffizienten getestet, wobei die nachstehenden Ergebnisse erhalten wurden:

P.F.: 5,6  
 Neigungswinkel: 1,7°  
 $\mu$ : 0,03

(e) Emulsion E

10 Diese Emulsion wurde in ähnlicher Weise wie vorstehend beschrieben hergestellt und getestet.

Mischung aus langkettigen (C<sub>10</sub> bis C<sub>22</sub>) Carbonsäuren (Emery 882) 2,4 %

15 Aminofunktionelles Polydimethylsiloxan-Copolymerisat (DC-536) 1,6 %

Triethanolamin 1,0 %

Destilliertes Wasser 95,0 %

100,0 %

20 P.F.: 5,6  
 Neigungswinkel: 1,1°  
 $\mu$ : 0,02

(f) Emulsion F

25 Diese Emulsion wurde wie vorstehend beschrieben hergestellt und getestet. Nonylphenoxypolyethylenoxy-ethanol-oberflächenaktive Mittel wurden zugesetzt. Diese oberflächenaktiven Mittel sind unter der Handelsbezeichnung Igepal CO bekannt und bei der Chemical Developments of Canada, Ltd., erhältlich.



lich. Die speziellen Materialien, die eingesetzt wurden, waren die nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittel Igepal CO 530 und CO 710, die beide Nonylphenoxypolyethylenoxid-ethanol sind und 6 bzw. 10 bis 11 mol Ethylenoxid enthalten.

5	Igepal CO 530	3,6 %
	Igepal CO 710	5,4 %
	Aminofunktionelles Polydimethylsiloxan-Copolymerisat (DC-536)	1,0 %
	Destilliertes Wasser	90,0 %
10		<hr/> 100,0 % <hr/>
	P.F.:	6,7
	Neigungswinkel:	1,7°
	$\mu$ :	0,03

#### Beispiel 4

15 Es wurde gefunden, daß einige der aminofunktionellen Polydimethylsiloxane, die vorstehend beschrieben wurden, ein besseres Gebrauchsverhalten zeigen, wenn sie mit Carbonsäuren vom Fettsäure-Typ kombiniert werden. Die folgenden Tests wurden durch Auflösen der Fettsäure und des aminofunktionellen Polydimethylsiloxans in verschiedenen Verhältnissen, jedoch der gleichen Gesamtmenge, in Isopropanol und Beschichten der Flaschen mit diesen Lösungen nach dem Tauchverfahren durchgeführt. Die Prüfung erfolgte wie oben beschrieben, und die Ergebnisse werden nachstehend angegeben:

- 25 A. Aminofunktionelles Polydimethylsiloxan-Copolymerisat (DC-536);  
 Fettsäure: Mischung langkettiger ( $C_{10}$  bis  $C_{22}$ ) Carbonsäuren (Emery 633);  
 30 Lösungsmittel: Isopropylalkohol (IPA).

Prozentgehalt des Bestandteils  
in IPA

	DC-536	Emery 633	P.F.
	-	2,0	1,4
5	0,4	1,6	8,4
	0,8	1,2	10,2
	1,0	1,0	12,0
	1,2	0,8	14,4
	1,6	0,4	14,4
10	2,0	-	12,0

B. Aminofunktionelles Polydimethylsiloxan-Copolymerisat  
(DC-536);

Fettsäure: Mischung langkettiger ( $C_{10}$  bis  $C_{22}$ ) Carbon-  
säuren (Emery 213);

15 Lösungsmittel: Trichloroethylen (TCE).

Prozentgehalt des Bestandteils  
in TCE

	DC-536	Emery 213	P.F.
	-	2,0	4,0
20	1,2	0,8	13,2
	2,0	-	11,6

Beispiel 5

Ein bedeutsamer Faktor für eine Einweg-Beschichtung liegt  
darin, daß diese Beschichtung vollständig entfernbar sein  
25 sollte. Die Überzüge gemäß der vorliegenden Erfindung er-  
füllen diese Forderung, und diese Beschichtungsmaterialien  
werden vollständig entfernt, wenn die Flaschen in einer  
technisch gebräuchlichen Flaschenwaschanlage gereinigt  
werden.

Flaschen, die wie in den Beispielen 1 bis 4 dargestellt beschichtet worden waren, wurden einer Flaschen-Waschlösung ausgesetzt, die dadurch hergestellt worden war, daß 5,0 % Natriumhydroxid und 2,0 % Natriumgluconat in Wasser aufgelöst wurden. Diese Lösung wurde auf 79,4°C (175°F) erhitzt, und die vorher beschichteten Flaschen wurden etwa 20 min in diese heiße Ätzlauge getaucht, gründlich gespült, getrocknet und geprüft. Danach wurden die Flaschen auf dem geneigten Tisch getestet, um den Neigungswinkel und den Reibungskoeffizienten  $\mu$  zu bestimmen, da eine Entfernung des Überzugs den hohen Reibungskoeffizienten des sauberen Glases wiederherstellen würde. Der Neigungswinkel von sauberem (unbeschichteten) Glas beträgt etwa 35°, entsprechend einem Reibungskoeffizienten von 0,71. Es wäre zu erwarten, daß der Neigungswinkel und  $\mu$  der beschichteten Flaschen zu den Werten für die sauberen Flaschen zurückkehren, wenn die Ätzlaugenwäsche beendet ist, sofern diese Wäsche den Überzug vollständig entfernt.

Verschiedene Beschichtungs-Zusammensetzungen wurden auf Flaschen aufgetragen, und die Flaschen wurden anschließend in der vorbereiteten Ätzlauge gewaschen, wobei folgende Ergebnisse erhalten wurden:

a)	<u>Überzug A</u>	
25	Aminofunktionelles Polydimethylsiloxan-Copolymerisat (DC-536)	1,2 %
	Mischung aus langkettigen (C <sub>10</sub> bis C <sub>22</sub> ) Carbonsäuren (Emery 633)	0,8 %
	Isopropylalkohol	98,0 %
		<hr/> 100,0 % <hr/>

	Beschichtete Flasche	Nach der Ätzlaugen-Wäsche
Neigungswinkel:	1,1°	34°
$\mu$ :	0,02	0,67
5    b) <u>Überzug B</u>		
Aminofunktionelles Polydimethylsiloxan- Copolymerisat (DC-536)		1,4 %
Mischung aus langkettigen ( $C_{10}$ bis $C_{22}$ ) Carbonsäuren (Emery 213)		2,1 %
10        Triethanolamin		1,5 %
Destilliertes Wasser		95,0 %
		<u>100,0 %</u>

	Beschichtete Flasche	Nach der Ätzlaugen-Wäsche
15    Neigungswinkel:	1,7°	36°
$\mu$ :	0,03	0,73

In allen Tests waren die Flaschen sowohl vor als auch nach der Behandlung mit der Ätzlauge sauber und durchsichtig.

20    Aus den vorstehenden Test-Ergebnissen ist leicht ersichtlich, daß die aufgetragenen Überzüge durch die Behandlung mit der Ätzlauge vollständig entfernt werden. Es wurde weiterhin festgestellt, daß keinerlei sichtbare Anzeichen für verbliebene Beschichtungen oder deren Abbauprodukte vorlagen und daß die Flaschen in keiner Weise visuell erkennbar be-

25    schädigt waren.

Beispiel 6

Es wurde gefunden, daß quaternäre Ammoniumverbindungen die Geschwindigkeit des Haftens des aufgetragenen Überzugs beschleunigen, wenn sie mit einem aminofunktionellen Polydimethylsiloxan-Copolymerisat gemischt werden. Die folgenden Emulsionen wurden entsprechend den angegebenen Formulierungen gemischt. Flaschen wurden beschichtet, und deren Reibungskoeffizienten wurden nach einer Härtungsdauer von 1/2, 1 und 2 min bei Umgebungstemperatur gemessen. Die Ergebnisse wurden mit denjenigen anderer Emulsionen, die unter identischen Bedingungen getestet wurden, verglichen. Eine "sofortige Gleitfähigkeit" wurde an denjenigen Überzügen festgestellt, die quaternäre Ammonium-Verbindungen enthielten.

15 (a) Emulsion G

Aminofunktionelles Polydimethylsiloxan-Copolymerisat (DC-536)	2,0 %
Dicocodimethylammoniumchlorid (Arquad 2C-75)	3,6 %
Nonylphenoethoxylat (Alkasurf NP-11)	4,4 %
20 Destilliertes Wasser	90,0 %
	<u>100,0 %</u>

P.F.: 4,0

(b) Emulsion H

25 Aminofunktionelles Polydimethylsiloxan-Copolymerisat (DC-536)	1,0 %
Nonylphenoethoxylat (Alkasurf NP-8)	7,3 %

Trimethylhexadecylammoniumchlorid  
(Arquad 16-50)

1,7 %

Destilliertes Wasser

90,0 %

---

100,0 %

---

5 P.F.: 4,0

Reibungskoeffizient als Funktion der Zeit

Härtungsdauer min	Emulsion G	Emulsion H	Emulsion Bsp. 4 B	Emulsion Bsp. 4 F
1/2	0,05	0,04	0,46	0,58
10 1	0,05	0,03	0,45	0,58
2	0,05	0,03	0,44	0,58
3	0,05	0,03	0,06	0,56
6	0,04	0,02	0,06	0,07

Beispiel 7

15 Ein anderes für die Verwendung in der vorliegenden Erfindung  
geeignetes aminofunktionelles Polydimethylsiloxan-Copoly-  
merisat ist DC-478, erhältlich von der Dow Corning. DC-478  
wird in der Lederindustrie zur Verbesserung der Beständig-  
keit von Leder gegen Wasser verwendet. DC-478 besteht aus  
20 50 % Silicon-Feststoffen in Isopropanol. Dieses Produkt  
wurde in einer Lösung mit 1 % Wirkstoff-Konzentration in  
einem 1:1 -Gemisch aus Ethanol/Wasser auf Flaschen mit fol-  
genden Ergebnissen getestet:

P.F.: 6,4  
25 Neigungswinkel 1,1°  
μ: 0,02

DC-478 wurde ebenfalls in Form eines Gemischs mit DC-536  
entsprechend der nachstehenden Formulierung getestet, wobei

die angegebenen Ergebnisse erhalten wurden:

5	DC-478	1,00 %
	DC-536	0,50 %
	Ethanol	49,25 %
	H <sub>2</sub> O	49,25 %
		<hr/> 100,00 % <hr/>

P.F.: 6,0  
 Neigungswinkel: 1,1°  
 μ: 0,02

- 10 Die aus DC-478 allein oder in Kombination mit DC-536 hergestellten Überzüge sind nach dem Härten sauber und nicht fettig und nehmen glatt Etiketten an. Eine gute Haftung der Etiketten ist naturgemäß in der Getränke- und Flaschenabfüll-Industrie in hohem Maße erwünscht.

15 Beispiel 8

Ein anderes für Flaschen geeignetes Überzugsmaterial besteht aus einer Mischung aus DC-536 mit N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan (Z-6020, Dow Corning). Eine geeignete Mischung wurde wie folgt hergestellt und zur Beschichtung von Flaschen mit den nachstehenden Ergebnissen verwendet:

20	DC-536	1,0 %
	Z-6020	0,5 %
	Ethanol	49,25 %
	H <sub>2</sub> O	49,25 %
25		<hr/> 100,00 % <hr/>

P.F.: 5,0  
 Neigungswinkel: 5,7°  
 μ: 0,10

Wenn DC-536 ohne einen Zusatz von Z-6020 verwendet wird, haften die Etiketten nicht so gut auf den Flaschen, wie dies eigentlich erwünscht ist. Wenn jedoch DC-536 und Z-2060 gemeinsam eingesetzt werden, besitzt der erhaltene Überzug  
5 ein sehr gutes Haftvermögen für die Etiketten.